

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-242605

(43)Date of publication of application : 02.09.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
G03F 7/004  
G03F 7/004  
G03F 7/028  
H01L 21/027

(21)Application number : 05-025751

(71)Applicant : HOECHST JAPAN LTD

(22)Date of filing : 15.02.1993

(72)Inventor : KURAUSU YURUGEN SHIBERA

MASUDA SEIYA

KINOSHITA YOSHIAKI

KUDO TAKANORI

SUEHIRO NATSUMI

MUNIRACHIYUNA PADOMANABAN

OKAZAKI HIROSHI

ENDO HAJIME

## (54) POSITIVE TYPE RADIATION SENSITIVE MIXTURE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the novel mixture which can be developed with an aq. alkaline soln., has a stable acid latent image, is for production of semiconductor structure and has high radiation sensitivity in a short wavelength UV region by incorporating a binder which is insoluble in water and is soluble in aq. alkaline soln. and specific compds. into the mixture.

**CONSTITUTION:** This mixture contains, as essential components, binder a which is insoluble in water and is soluble in aq. alkaline soln., compd. b which has at least one bonds cleavable by an acid, compd. c which generates an acid by radiation and basic ammonium compd. d. The content of the basic ammonium compd. d is 0.01 to 1.00mol equiv. of the max. quantity of the acid which can be theoretically formed out of the compd. c. Such compd. d is being sold in the market as an aq. soln. of ammonium hydroxide or a methanol soln. and this strong basic compd. is added to a resist soln., thereby phenolite anions are generated in the resist matrix. These anions neutralize the acid successively diffusing into non-exposed areas.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6-242605

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 9 月 2 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

F I

G03F 7/039

7/004

7/028

501

503

7352-4M

H01L 21/30

301

R

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 5-25751

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 2 月 15 日

(71) 出願人 000113137

ヘキストジャパン株式会社

東京都港区赤坂 8 丁目 10 番 16 号

(72) 発明者 クラウス、ユルゲン、シベラ

東京都小金井市緑町 5-12-11 アティカ  
小金井 201

(72) 発明者 増 田 誠 也

埼玉県所沢市御幸町 7-6-308

(72) 発明者 木 下 義 章

埼玉県狭山市新狭山 2 丁目 18-22 パーク  
ハウス新狭山 201 号

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型放射感応性混合物

(57) 【要約】

【目的】 アルカリ水溶液で現像でき、安定した酸潜像を有する、半導体構造製造用の、新規な、短波長 UV 領域で高い放射感応性を有する混合物を提供すること。

【構成】 必須成分として、a) 水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶性結合剤、b) 酸により開裂し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、c) 放射により酸を発生する化合物、及び d) 塩基性アンモニウム化合物を含むことを特徴とするポジ型放射感応性混合物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】必須成分として、

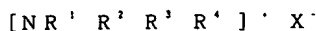
a) 水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な結合剤、  
b) 酸により開裂し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、

c) 放射により酸を発生する化合物、及び

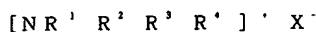
d) 塩基性アンモニウム化合物、

を含むことを特徴とする、ポジ型放射感应性混合物。

【請求項 2】化合物 b) が酸により開裂し得る C-O-

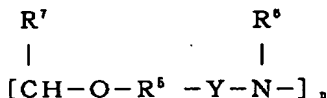


(式中、 $R^1 \sim R^4$  は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、シクロアルキル、アルキルアリアルまたはアリアル基であり、その中で 1 個またはそれ以上の脂肪族  $C_{H_2}$  基が酸素原子により置き換えられていることができ、 $X$  は、 $pK_a$  値が  $-3 \sim +5$  である塩基性陰イオン

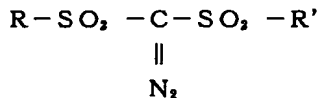


(式中、 $R^1 \sim R^4$  は、相互に独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ドデシル、フェニル、ベンジルであり、 $X =$  水酸基、 $X = OR^5$  で、 $R^5$  が  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル (アルコラート) であり、 $X = OCOR^6$  で、 $R^6 = C_1 \sim C_{10}$  アルキルまたはアリアルであり、 $X = OCOO^-$  (カーボネート) である。) の化合物であることを特徴とする、請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 6】結合剤 a) が、フェノール性水酸基を含むことを特徴とする、請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載



(式中、 $R^8$  は  $C_1 \sim C_{10}$  アルキレン基でよく、 $R^6$  は  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基を意味し、 $R^7$  は  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基またはアリアル基を意味し、 $Y$  は基  $-COO-$ 、 $-O-CO-$  または  $NH-CO$  の一つを意味し、 $n$  は 1 を超える整数を意味する。) で表わされることを特徴とする、請求項 1~8 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感应性混合物。



(式中、 $R$ 、 $R'$  はアルキル、シクロアルキル、アリアルまたはヘテロアリアル基を意味する。) のアルファ、アルファ-ビススルホンジメタン誘導体であることを特徴とする、請求項 1~11 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 13】化合物 c) が、スルホニウム塩、アルファ、アルファ-ビススルホンジメタン誘導体、フェノール性スルホン酸エステルであることを特徴とする、請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 14】化合物 c) が、混合物中に 10 重量%ま

2

C または C-N-C 結合を少なくとも有する化合物である、請求項 1 に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 3】塩基性アンモニウム化合物 d) の含有量が、化合物 c) から理論的に形成され得る酸の最大量に対して 0.01~1.00 モル当量であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 4】塩基性アンモニウム化合物 d) が、一般式 I

I)

である。) の化合物であることを特徴とする、請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 5】塩基性アンモニウム化合物 d) が、一般式 I

I)

のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 7】結合剤 a) が、ポリビニルフェノール、アルキル置換されたポリビニルフェノールまたはその共重合体であることを特徴とする、請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 8】結合剤 a) が、ポリビニルフェノールの他に、さらに他の 1 種類のフェノール性結合剤を含むことを特徴とする、請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 9】化合物 b) が一般式 II



【請求項 10】化合物 b) を 1~60 重量%の濃度で含むことを特徴とする、請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 11】化合物 c) が光分解によりスルホン酸を形成することを特徴とする、請求項 1~10 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 12】化合物 c) が、一般式 III

III)

40 での濃度で存在することを特徴とする、請求項 1~13 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感应性混合物。

【請求項 15】層支持体および放射感应性層からなる放射感应性記録材料であって、前記放射感应性層が請求項 1~14 のいずれか 1 項に記載の放射感应性混合物からなることを特徴とする記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は活性線の照射により感应するレジスト材料に関し、特にポジ型放射感应性混合物に関するものである。

50

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】放射感応性混合物はそれ自体公知である。商業的には、特にポジ型混合物が、 $\alpha$ -キノンジアジドの他に、ポリ（4-ヒドロキシスチレン）またはノボラックの様なアルカリ水溶液に可溶性結合剤を含むレジスト材料として使用されている。しかし、これらの系の放射、特に短波長放射に対する感度および解像力は不十分である。ノボラックは、UV-2領域（220～300 nm）における固有吸収が高いために、遠（ディープ）UV（220～300 nm）用の単層レジスト材料における結合剤としては不適当である。これに対してポリ（ヒドロキシスチレン）（PHS）はUV領域においてより有利な吸収特性を有し、熱安定性がより高く、ドライエッチング耐性が良いのが特徴である。

【 0 0 0 3 】酸に敏感な側基を有する結合剤としてPHSを使用する、UV-2用のポジ型放射感応性混合物は、例えばUSP 4, 491, 628から公知である。また、放射の作用により酸を放出し、次いでその酸が二次反応に触媒作用を及ぼす様な化合物を添加することにより、放射感応性混合物の放射感度が高くなることも知られている。その様な、酸の作用により強酸を形成する化合物としては、例えばジアゾニウム、ホスホニウム塩、スルホニウム塩およびヨードニウム塩、ニトロベンジルエステル、フェノール性メタンスルホネート、ジアゾ化合物およびハロゲン化合物、ビススルホニルメタン化合物、ビススルホニルジアゾメタン化合物がある。

【 0 0 0 4 】H. レッセルトラは、「アセタール系遠UVフォトレジストの重要なプロセスパラメータ」[レジスト技術および処理における進歩 IX、アンソニー E. ノベンパー、編集、Proc. SPIE 1672、33～45（1992）] 中で、PHS共重合体、酸発生化合物およびN、O-アセタール系のオリゴ分子防止剤からなるポジ型放射感応性混合物を記載している。この感光性混合物の問題点は、酸潜像（latent Saeurebild）の不安定性に対して非常に敏感なことである。酸潜像の不安定性の問題は、化学的増幅の原理により機能する新しいレジスト材料の根本的な問題である。この問題は、専門的な文献中で、例えば「化学的に増幅したレジストの空気により運ばれる化学的汚染物」S. A. マクドナルドラ、レジスト技術および処理における進歩 VIII、ヒロシ イトー、編集、Proc. SPIE 1466、2～12（1991）で十分に考察されている。L. シュレーゲルの研究は、化学的増幅したレジスト材料における拡散の問題を示している（L. シュレーゲルら、Jap. Journ. of Applied Physics Series 5、1991国際マイクロプロセス会議の研究発表、175～180頁）。触媒として作用する酸の平均移動半径は、248 nm用の高解像力レジストにおいては、その解像すべき構造と同じ大きさである。J. ナカムラは、Jap. Journ. of

Applied Physics（第30巻、No. 10、1991年10月、2619～2625頁）で、化学的増幅したレジスト材料における拡散長さおよび拡散定数を調べることでできる方法を記載している。活性エネルギーバリエーが低いために酸潜像の変化に特に敏感に反応する化学的増幅系では、この基本的な物理現象が解像力を制限する。H. レッセルトラにより[レジスト技術および処理における進歩 IX、アンソニー E. ノベンパー、編集、Proc. SPIE 1672、33～45（1992）] 中に記載されているレジストは、拡散の問題のために、添加剤を使用しない場合、下記の好ましくない特性を有する。

- 1) 解像力は僅かに0.5  $\mu$ mまでである。
- 2) 高解像度は、直線性の好ましくない偏向によってのみ達成し得る。
- 3) 露出寛容度が非常に小さい。
- 4) 露光とその後の露光後焼付けとの間の停止時間安定性が非常に低く、非露光レジスト区域の線幅損失（スリミング）が著しく大きい。

## 20 【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、アルカリ水溶液で現像でき、安定した酸潜像を有する、半導体構造製造用の、新規な、短波長UV領域で高い放射感応性を有する混合物を提供することである。

【 0 0 0 6 】上記目的は、必須成分として、

- a) 水に不溶で、アルカリ水溶液に可溶性結合剤、
- b) 酸により開裂し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、
- c) 放射により酸を発生する化合物、及び
- d) 塩基性アンモニウム化合物

30 を含む放射感応性混合物により達成される。上記成分a)～d)はそれぞれ一種又はそれ以上の混合物として用いられる。

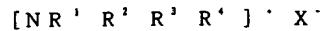
【 0 0 0 7 】塩基性アンモニウム化合物の含有量は、化合物c)から理論的に形成され得る酸の最大量に対して0.01～1.00モル当量になる。

40 【 0 0 0 8 】その様な化合物d)は、例えば相転位触媒(Phasentransferkatalysatoren)として知られており、水酸化アンモニウムの水溶液またはメタノール溶液として市販されている。この強塩基性化合物をレジスト溶液に加えることにより、レジストマトリックス中にフェノラート陰イオンが生じ、これが非露光区域中に拡散してゆく酸を中和する。したがって、本発明における放射感応性混合物に対するアンモニウム添加剤の使用は、酸の拡散制御にとって極めて有用である。

【 0 0 0 9 】なお、放射感応性混合物に対するアンモニウム添加剤の使用は、例えば特開平4-51243号から公知である。しかしながら、特開平4-51243号においては少量の、すなわち酸発生剤に対して0.01～1重量%のアルキルアンモニウム化合物のレジスト組

成物への添加が開示されているのみであり、そこでのアンモニウム添加剤の作用は、コントラストを増加し、溶解度に差をつける特性に関連しているにすぎない。

【0010】本発明において、下記の基準を満たすすべてのアンモニウム化合物が適している。

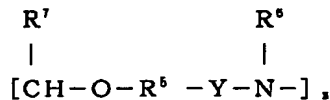


(式中、 $R^1 \sim R^4$  は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、シクロアルキル、アルキルアリアルまたはアリアル基であり、その中で1個またはそれ以上の脂肪族CH; 基が酸素原子により置き換えられていることができ、Xは、 $pK_a$  値が $-3 \sim +5$ である塩基性陰イオンである。)の第四アンモニウム塩である。

【0011】特に好適な化合物は、 $R^1 \sim R^4$  が、相互に独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ドデシル、フェニル、ベンジルであり、X=水酸基、 $X=OR^5$  で、 $R^5$  が $C_1 \sim C_{18}$  アルキル(アルコラート)であり、 $X=OCOR^6$  で、 $R^6=C_1 \sim C_{18}$  アルキルまたはアリアルであり、 $X=OCOO^-$  (カーボネート)である一般式I)のアンモニウム化合物である。

【0012】驚くべきことに、負の $pK_a$  値を有し、したがってレジストマトリックス中でポリフェノレート陰イオンを形成するアルコラート、炭酸塩または水酸化物の様な強塩基性陰イオンに加えて、例えば酢酸塩の様な弱塩基性陰イオンまたは一般的なカルボン酸陰イオンも、非露光レジスト区域を緩衝し、それによって酸潜像を安定化するのに好適である。酢酸塩緩衝液は、アセタール加水分解にとって有効な触媒ではない。

【0013】放射感応性混合物は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)またはエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートの様な非極性溶剤中で配合する。そのために、メタノールまたは水をPGMEAで置き換える。これは、塩基性条件により溶剤でエステル開裂反応が起こるので、酢酸アン



(式中、 $R^5$  は $C_1 \sim C_{18}$  アルキレン基でよく、 $R^6$  は $C_1 \sim C_{18}$  アルキル基を意味し、 $R^7$  は $C_1 \sim C_{18}$  アルキル基またはアリアル基を意味し、Yは基 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ または $NH-CO-$ の一つを意味し、nは1を超える整数を意味する。)の化合物が好適である。

【0017】化学的には、対応するアルデヒドのジメチルアセタールおよび対応するアルコール成分による酸触媒反応性アセタール交換により生じるポリ-N, O-アセタールが重要である。縮合度および分子量分布は、重縮合条件により調整される。

【0018】酸発生化合物としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ハロゲン化物、オルト-キノンジアド-スルホン酸エステルが好適であ

1) レジスト中の溶解性が十分であること。

2) 熱安定性が十分であること。

3) 塩基性対イオンが十分であること。

塩基性アンモニウム化合物d)は、一般式I

I)

モニウム溶液を製造するのに有利な方法である。

【0014】結合剤としては、フェノール性水酸基を含む結合剤が適しており、ポリ(ヒドロキシステレン)は、熱安定性が高く、耐エッチング剤性が良好で、248 nm領域におけるUV透明性が高いので、特に好適である。特に好適な結合剤は、ポリ(4-ヒドロキシステレン)およびその、アルキル置換した4-ヒドロキシステレンとの共重合体である。特に、共重合体ポリ[4-ヒドロキシステレン-*co*-4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン]およびポリ[4-ヒドロキシステレン-*co*-4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン]が好適である。モノマー比は10%~90%の間で変えることができるが、最適な溶解特性を得るためにはモノマー比2:1~1:2が特に好適であり、重合体マトリックスにとっては水性アルカリ現像剤に対するその溶解度が最も重要である。分子量 $M_n$ は3000~100,000ダルトンでよいが、8000~30,000が好ましく、分散度は2以下である必要がある。

【0015】レジストマトリックスの親水性調整は、ポリ(4-ヒドロキシステレン)を他のフェノール性結合剤と混合することにより行う。PHSと混合するには、アルキル置換したポリビニルフェノール、特にポリ(4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン)またはノボラックも適している。

【0016】酸により開裂し得る結合を少なくとも一つ有する化合物としては $C-O-C$ または $C-N-C$ 結合を少なくとも一つ有する化合物が好ましく用いられる。このようなものとしては、一般式 II

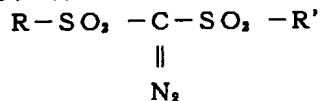


る。上記のオニウム塩は、一般的にそれらの有機溶剤に可溶性の形で、多くはテトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩またはヘキサフルオロヒ素酸塩またはスルホン酸塩、例えばトリフルオロメチルスルホン酸塩またはヘキサフルオロプロピルスルホン酸塩として使用される。ハロゲン化合物の中では、トリクロロメチル基および/またはトリプロモメチル基により置換されたトリアジン、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、および2-ピロンが好ましい。その他に、ハロゲン化した、特に塩素化および臭素化芳香族化合物も酸発生剤として好適である。

50 【0019】スルホン酸を発生し、良好な熱安定性を有

し、248 nm領域において有利な吸収特性を示す様な化合物が好ましい。

【0020】酸発生効率がよく、DUV領域における透



(式中、R、R' は、互いに独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、またはヘテロアリール基を意味する。) のビススルホニルジアゾメタンが特に好適である。

【0021】特に、トリアリールスルホニウムスルホン酸塩およびビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタンが特に適している。化合物c)の含有量は固体含有量の1~10重量%である。1種またはそれ以上の光活性化化合物の混合物がレジスト中で有利な特性を有することができる。

【0022】成分a)~d) からなる本発明の混合物は有機溶剤に溶解させるが、その際、固体含有量を一般的に5~40重量%の範囲にする。溶剤としては、脂肪族ケトン、エーテルおよびエステルならびにそれらの任意の混合物が好ましい。特に好ましい溶剤は、1-メトキシ-2-プロパノールの様なアルキレングリコールモノアルキルエーテル、および1-メトキシ-2-プロパノール-アセテート(PGMEA)の様なアルキレングリコールアルキルエーテルエステルである。

【0023】さらに、密着促進剤、架橋剤、着色剤および可塑剤の様な他の添加剤を加えることができる。

【0024】放射用酸発生剤を長波長UVから可視領域まで感応性にするために、所望により少量の増感剤を加えることもできる。これには、ビレンおよびペリレンの様な多環式芳香族化合物が好ましいが、増感剤として作用する染料を使用することもできる。

【0025】本発明の放射感応性混合物を含むフォトレジスト溶液は、一般的に0.1~5 μm、好ましくは0.5~1.5 μmの層で、好適な基材、例えば表面酸化したシリコンウエハー上にスピンコーティングし、乾燥させ(例えば70~130℃の温度で)、好適な光源により、フォトマスクを通して画像を映す様に照射する。光源としては、特に波長200~300 nmの短波長UV放射(遠UV)が適している。特に好適な光源は、KrF(248 nm)のエキシマレーザーである。画像を映す様に照射した後、温度40~90℃で、180~300秒間焼付け処理(露光後焼付け)を行う。60℃で60秒間の焼付け処理が好ましい。フォトレジストは、好ましくは金属イオンを含まない、アルカリ性現像剤、たとえば水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で現像する。水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いる場合、濃度が1.0~4.0重量%のものが好ましい。解

1.40重量部

0.70重量部

重合体A

ポリ-N, O-アセタールB

明性が高いので、フェノール性スルホン酸エステル、ビススルホニルメタンまたは一般式 III)

III)

像度は半ミクロン未満の範囲にある。本発明の放射感応性混合物に必要な照射エネルギーは、一般的に5~100 mJ/cm<sup>2</sup> である。

10 【0026】現像したレジスト構造は、所望により後硬化させる。これは一般的にレジスト構造をホットプレート上で流動温度(Fliesstemperatur)未満の温度に加熱し、続いてキセノン-水銀蒸気ランプ(200~250 nm領域)で全面照射する。この後硬化により、レジスト構造が架橋し、一般的に200℃の温度まで耐流動性(Fliessbeständigkeit)を有する様になる。

【0027】本発明の放射感応性混合物の好ましい用途は、集積回路または種々の電子部品の製造用レジスト材料である。その際、この混合物から製造された記録材料は、その後の工程におけるマスクとして使用できる。以下、例えば層支持体のエッチング、層支持体中へのイオン埋め込み、または金属の分離が行われる。その他、本発明の放射感応性混合物は平版印刷版の製造にも適している。

【0028】

【実施例】以下に記載する実施例は下記の原料を使用する。

重合体A:

ポリ[4-ヒドロキシスチレン-*co*-4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン](2:1共重合体)

40 M<sub>v</sub> = 14000 g/mol, M<sub>n</sub> = 7000 g/mol

光学密度(248 nm) = 0.18/μm<sup>-1</sup>

ポリ-N, O-アセタールB:

R<sup>1</sup> = n-プロピル

R<sup>2</sup> = エチレン

R<sup>3</sup> = アリール

X = O-CO-

n:M<sub>v</sub> = 2500 mol/g M<sub>v</sub>/M<sub>n</sub> > 2.5

光活性化化合物C: ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン

光活性化化合物D: トリフェニルスルホニウムトリフラート

溶剤: 1-メトキシ-2-プロピレングリコール-2-アセテート(PGMEA)

供試放射感応性混合物の構成は重量部で示す。

実施例1~8

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

0.04重量部

光活性化化合物C

8.00重量部

PGMEA

この溶液を細孔径0.2 $\mu$ mのフィルターで濾過し、密着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシリコンウエハー上に、1 $\mu$ m厚の一樣な層としてスピニングした。このウエハーをホットプレート上で120℃で60秒間乾燥（軟焼付け）させ、続いて画像を映す様に構造化した。照射は、開口数0.37のキャノンエキシマステッパーにより、248nmKrFエキシマレーザー照射で、様々な構造寸法を有するテストマスクを使用して行った。照射およびそれに続く焼付け工程（露光後焼付けPEB）および現像の間の停止時間は重要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験では、他に指示がない限り、2分間未満に維持した。露光後焼付けは、標準的に60℃で60秒間行った。照射し

たウエハーの現像は、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム溶液（0.265n）中に浸漬して行った。その結果は、達成された線および溝（線/空間構造）の1:1解像度により評価した。

【0029】停止時間試験では、照射とPEBとの間の時間を変化させ、PEBの直後に現像を行った。結果は、得られた構造の、同じ線量で停止時間なしに得た構造幅に対する相対的な線幅損失（スリミング）により評価した。

【0030】これらの実施例を表にまとめる。ただし、液中のPACとは光活性化化合物を意味する。

【0031】

【表1】

実施例 番号	PAC 1 重量部	PAC 2 重量部	アンモニウム添加剤	総PAC濃度に 対するアンモニウムの濃度 mol/mol %	最高直線解像 度を得るための 1:1線量 mJ/cm <sup>2</sup> 最高直線解像 度（ $\mu$ m）	露光とPEB の30分間遅延 に対する線幅 の損失%
1	C2	なし	なし	なし	18 0.50	50
2	C2	なし	水酸化テトラメチル アンモニウム	20	30 0.38	13
3	C2	D1	水酸化テトラメチル アンモニウム	40	48 0.32	10
4	C2	D1	水酸化トリメチル フェニルアンモニウム	40	48 0.32	10
5	C2	D1	水酸化トリメチル ベンジルアンモニウム	40	48 0.32	10
6	C2	D1	水酸化トリメチル ドデシルアンモニウム	40	48 0.32	10
7	C2	なし	酢酸テトラブチル アンモニウム	50	45 0.32	10
8	C3	なし	水酸化テトラブチル アンモニウム	50	41 0.30	10



## 実施例 9

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

2. 0 0 重量部	フェノール性 OH 基を tert. -ブチルカルボニル基で 4 0 % までエステル化したポリヒドロキシシステレン
0. 0 5 重量部	光活性重合体 E
8. 0 0 重量部	P G M E A
5 0 %	0. 1 mmol / g P G M E A 溶液としての水酸化テトラブチル アンモニウム

(レジスト中の化合物 E の量に対して 5 0 モル % 加える)

この溶液を細孔径 0. 2  $\mu$  m のフィルターで濾過し、密着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシリコンウエハー上に、1  $\mu$  m 厚の一樣な層としてスピンコーティングした。このウエハーをホットプレート上で 1 2 0  $^{\circ}$ C で 6 0 秒間乾燥 (軟焼付け) させ、続いて画像を映す様に構造化する。照射は、開口数 0. 3 7 のキャノンエキシマステッパーにより、2 4 8 nm K r F エキシマレーザ照射で、様々な構造寸法を有するテストマスクを使用して行った。照射およびそれに続く焼付け工程 (露光後焼付け P E B) および現像の間の停止時間は重

2. 0 0 重量部	フェノール性 OH 基をシラノール基で 4 0 % まで エーテル化したポリヒドロキシシステレン
0. 0 5 重量部	光活性重合体 E
8. 0 0 重量部	P G M E A
5 0 %	0. 1 mmol / g P G M E A 溶液としての水酸化テトラブチル アンモニウム

(レジスト中の化合物 E の量に対して 5 0 モル % 加える)

この溶液を細孔径 0. 2  $\mu$  m のフィルターで濾過し、密着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシリコンウエハー上に、1  $\mu$  m 厚の一樣な層としてスピンコーティングした。このウエハーをホットプレート上で 1 2 0  $^{\circ}$ C で 6 0 秒間乾燥 (軟焼付け) させ、続いて画像を映す様に構造化した。照射は、開口数 0. 3 7 のキャノンエキシマステッパーにより、2 4 8 nm K r F エキシマレーザ照射で、様々な構造寸法を有するテストマスクを使用して行った。照射およびそれに続く焼付け工程 (露光後焼付け P E B) および現像の間の停止時間は重

2. 0 0 重量部	フェノール性 OH 基をテトラヒドロピラニル基で 4 0 % まで エーテル化したポリヒドロキシシステレン
0. 0 5 重量部	光活性重合体 E
8. 0 0 重量部	P G M E A
5 0 %	0. 1 mmol / g P G M E A 溶液としての水酸化テトラブチル アンモニウム

(レジスト中の化合物 E の量に対して 5 0 モル % 加える)

この溶液を細孔径 0. 2  $\mu$  m のフィルターで濾過し、密着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシリコンウエハー上に、1  $\mu$  m 厚の一樣な層としてスピンコーティングした。このウエハーをホットプレート上で 1 2 0  $^{\circ}$ C で 6 0 秒間乾燥 (軟焼付け) させ、続いて画像を映す様に構造化した。照射は、開口数 0. 3 7 のキャノンエキシマステッパーにより、2 4 8 nm K r F エキシマレーザ照射で、様々な構造寸法を有するテストマス

要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験では、他に指示がない限り、2 分間未満に維持した。露光後焼付けは、標準的に 9 0  $^{\circ}$ C で 6 0 秒間行った。照射したウエハーの現像を、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液 (0. 1 5 n) 中に浸漬して行った。前記の実施例と同様にしてレジスト材料の解像度を評価した結果、同様に改良されていることがわかった。

## 実施例 1 0

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験では、他に指示がない限り、2 分間未満に維持した。露光後焼付けは、標準的に 7 0  $^{\circ}$ C で 6 0 秒間行った。照射したウエハーの現像は、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液 (0. 1 5 n) 中に浸漬して行った。前記の実施例と同様にしてレジスト材料の解像度を評価した結果、同様に改良されていることがわかった。

## 実施例 1 1

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

クを使用して行った。照射およびそれに続く焼付け工程 (露光後焼付け P E B) および現像の間の停止時間は重要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験では、他に指示がない限り、2 分間未満に維持した。露光後焼付けは、標準的に 7 0  $^{\circ}$ C で 6 0 秒間行う。照射したウエハーの現像は、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液 (0. 1 5 n) 中に浸漬して行った。前記の実施例と同様にしてレジスト材料の解像度を評価した結果、同様に

改良されていることがわかった。

# 実施例 1 2

2. 0 0 重量部	フェノール性 OH 基を tert. -ブチルエステル基で 4 0 % までエーテル化したポリヒドロキシシステレン
0. 0 5 重量部	光活性重合体 E
8. 0 0 重量部	PGMEA
5 0 %	0. 1 mmol / g PGMEA 溶液としての水酸化テトラブチル アンモニウム
(レジスト中の化合物 E の量に対して 5 0 モル % 加える)	

この溶液を細孔径 0. 2  $\mu$  m のフィルターで濾過し、密着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシリコンウエハー上に、1  $\mu$  m 厚の層としてスピンコーティングした。このウエハーをホットプレート上で 1 2 0 °C で 6 0 秒間乾燥 (軟焼付け) させ、続いて画像を映す様に構造化した。照射は、開口数 0. 3 7 のキャノンエキシマステッパーにより、2 4 8 nm KrF エキシマレーザ照射で、様々な構造寸法を有するテストマスクを使用して行った。照射およびそれに続く焼付け工程 (露光後焼付け PEB) および現像の間の停止時間は重

1. 6 0 重量部	重合体 A
0. 4 0 重量部	テレフタルアルデヒド-テトラキス-フェノキシエチルアセ タール
0. 0 5 重量部	光活性重合体 E
8. 0 0 重量部	PGMEA
3 0 %	0. 1 mmol / g PGMEA 溶液としての水酸化テトラブチル アンモニウム
(レジスト中の化合物 E の量に対して 5 0 モル % 加える)	

この溶液を細孔径 0. 2  $\mu$  m のフィルターで濾過し、密着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシリコンウエハー上に、1  $\mu$  m 厚の層としてスピンコーティングした。このウエハーをホットプレート上で 1 2 0 °C で 6 0 秒間乾燥 (軟焼付け) させ、続いて画像を映す様に構造化した。照射は、開口数 0. 3 7 のキャノンエキシマステッパーにより、2 4 8 nm KrF エキシマレーザ照射で、様々な構造寸法を有するテストマスクを使用して行った。照射およびそれに続く焼付け工程 (露光後焼付け PEB) および現像の間の停止時間は重

1. 6 0 重量部	重合体 A
0. 4 0 重量部	安息香酸のフェノキシエチルオルトエステル
0. 0 5 重量部	光活性重合体 E
8. 0 0 重量部	PGMEA
3 0 %	0. 1 mmol / g PGMEA 溶液としての水酸化テトラブチル アンモニウム
(レジスト中の化合物 E の量に対して 5 0 モル % 加える)	

この溶液を細孔径 0. 2  $\mu$  m のフィルターで濾過し、密着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシリコンウエハー上に、1  $\mu$  m 厚の層としてスピンコーティングした。このウエハーをホットプレート上で 1 2 0 °C で 6 0 秒間乾燥 (軟焼付け) させ、続いて画像を映す様に構造化した。照射は、開口数 0. 3 7 のキャ

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

10 要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験では、他に指示がない限り、2 分間未満に維持した。露光後焼付けは、標準的に 9 0 °C で 6 0 秒間行った。照射したウエハーの現像は、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液 (0. 1 5 n) 中に浸漬して行った。前記の実施例と同様してレジスト材料の解像度を評価した結果、同様に改良されていることがわかった。

# 実施例 1 3

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験では、他に指示がない限り、2 分間未満に維持した。露光後焼付けは、標準的に 6 0 °C で 6 0 秒間行った。照射したウエハーの現像は、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液 (0. 2 7 n) 中に浸漬して行った。前記の実施例と同様してレジスト材料の解像度を評価した結果、同様に改良されていることがわかった。

# 実施例 1 4

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

10 要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験では、他に指示がない限り、2 分間未満に維持した。露光

後焼付けは、標準的に 6 0 °C で 6 0 秒間行った。照射したウエハーの現像は、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液 ( 0 . 2 7 n ) 中に浸漬して行った。前記の実施例

と同様してレジスト材料の解像度を評価した結果、同様に改良されていることがわかった。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/027			
(72)発明者	工 藤 隆 範		(72)発明者	ムニラチュナ、バドマナバン
	埼玉県狭山市北入曽 323-1 ミヤノ第2			埼玉県所沢市大字北秋津 876の2 所沢コ
	コーポ 203			ーポラスC棟 403号
(72)発明者	末 廣 なつみ		(72)発明者	岡 崎 博
	埼玉県川越市中原町2の 10の10 山崎ビル			埼玉県川越市連雀町 22-1-909
	306		(72)発明者	遠 藤 元
				埼玉県川越市小仙波町5-7-30